

## Bibliographic Information

**Process and catalysts for the preparation of (cyclo)aliphatic uretdiones with improved color quality from (cyclo)aliphatic diisocyanates.** Schmitt, Felix; Elmar, Wolf. (Huels Aktiengesellschaft, Germany). Eur. Pat. Appl. (1996), 8 pp. CODEN: EPXXDW EP 735027 A1 19961002 Designated States R: AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE. Patent written in German. Application: EP 96-101010 19960125. Priority: DE 95-19510956. CAN 125:300983 AN 1996:660992 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

## Patent Family Information

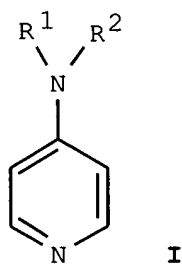
<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
EP 735027	A1	19961002	EP 1996-101010	19960125
EP 735027	B1	19970917		
R: AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE				
AT 158280	E	19971015	AT 1996-101010	19960125
ES 2107922	T3	19971201	ES 1996-101010	19960125
JP 08269012	A2	19961015	JP 1996-68290	19960325

Priority Application Information

DE 1995-19510956 19950325

## Abstract

(Cyclo)aliph. uretdiones (e.g., isophorone diisocyanate dimer), which have reduced discoloration, are prep'd. by the dimerization of (cyclo)aliph. diisocyanates (e.g., isophorone diisocyanate) in the presence of 0.5-3% of 4-aminopyridine catalysts (I; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = alkyl; NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> = heterocyclyl) [e.g., 4-(dimethylamino)pyridine] and 0.1-4% organophosphines (R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>PR<sup>4</sup> (R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = aryl, arylaliph. residue) (e.g., Ph<sub>3</sub>P). The (cyclo)aliph. uretdiones are purified of catalysts by thin-film distn.



(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 735 027 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**17.09.1997 Patentblatt 1997/38**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C07D 229/00, C08G 18/79**

(21) Anmeldenummer: **96101010.5**

(22) Anmeldetag: **25.01.1996**

**(54) Verfahren zur Herstellung von (cyclo)aliphatischen Uretidionen mit verbesserter Farbqualität**

Process for the preparation of (cyclo)aliphatic uretdiones with improved color quality

Procédé de préparation d'uretdiones (cyclo)aliphatiques ayant une meilleure qualité de couleur

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

(30) Priorität: **25.03.1995 DE 19510956**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.10.1996 Patentblatt 1996/40**

(73) Patentinhaber: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT  
45764 Marl (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Schmitt, Felix, Dr.**  
**D-45701 Herten (DE)**  
• **Elmar, Wolf, Dr.**  
**D-45661 Recklinghausen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 045 995 EP-A- 0 173 252**  
**EP-A- 0 317 744 EP-A- 0 478 990**  
**WO-A-93/19049**

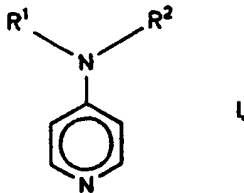
**EP 0 735 027 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

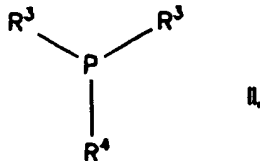
## Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von (cyclo)aliphatischen Uretdionen mit verbesserter Farbqualität. Derartige Uretdione, deren Herstellung in der DE-OS 37 39 549 beschrieben sind, lassen sich zu lichtechten PUR-Pulvern verarbeiten. Ein Nachteil dieser (cyclo)aliphatischen Uretdione der DE-OS 37 39 549 ist ihre mehr oder minder starke Verfärbung. Es ist grundsätzlich bekannt, Uretdione durch Dimerisierung von Isocyanaten in Gegenwart bestimmter Katalysatoren herzustellen. So beschreibt die EP-A-173 252 die Verwendung von tert. Phosphinen oder peralkylierten Phosphorigsäuretriamiden als Katalysatoren. Bei der Dimerisierung von (cyclo)aliphatischen Isocyanaten mit tert. Phosphinen werden neben dem erwünschten Uretdion aber auch Isocyanurate erhalten, deren Anwesenheit für eine Reihe von Anwendungen unerwünscht ist, da Isocyanurate trifunktionell sind und zur Vernetzung neigen. Mit diesem Nachteil sind die peralkylierten Phosphorigsäuretriamide nicht behaftet. Diese Katalysatoren neigen aber in Gegenwart von Luftsauerstoff zur Bildung von Phosphorsäuretriamiden, die im Verdacht stehen, cancerogen zu sein. Die WO-A-93/19049 demonstriert, daß N,N-Dialkylaminopyridine an Polymere fixiert werden können, ohne ihre katalytische Aktivität zu verlieren. Nachteil der auf Basis von N,N-Dialkylaminopyridinen hergestellten (cyclo)aliphatischen Uretdione ist ihre mehr oder minder starke Verfärbung. Überraschenderweise konnten diese Verfärbungen weitgehend beseitigt werden, wenn bei der Dimerisierung des Diisocyanates eine dreibindige Phosphorverbindung zugegeben war.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von (cyclo)aliphatischen Uretdionen mit verbesserter Farbqualität durch Umsetzung von (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel, mit Hilfe von 0,5 bis 3 Gew.-% Katalysatoren der allgemeinen Formel I



wobei R¹ und R² gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen oder mit dem am Ring gebundenen N-Atom einen gemeinsamen 5- oder 6-Ring bilden können, der anstelle einer CH₂-Gruppe eine CH-CH₃-Gruppe, eine N-CH₃-Gruppe oder ein O-Atom enthalten kann, in Gegenwart von 0,1 bis 4 Gew.-% Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel II



wobei R³ und R⁴ gleiche oder verschiedene aromatische oder araliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder OR¹ oder OH bedeuten, wobei bei Temperaturen von 0 bis 60 °C zunächst bis zu einem Umsatz von 5 bis 70 % dimerisiert wird und danach das gebildete 1,3-Diazacyclobutandion-2,4 ohne vorhergehende Desaktivierung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch durch Dünnschichtdestillation als Rückstand sowie Katalysator, Phosphorverbindungen und nicht umgesetztes Diisocyanat als Destillat isoliert werden.

Die Katalysatoren werden in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-%, eingesetzt. Es handelt sich hierbei um N,N-disubstituierte 4-Aminopyridin-Derivate, wie z. B. 4-Dimethylaminopyridin, 4-Diethylaminopyridin, 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Piperidinopyridin und 4-(4-Methylpiperidino)-pyridin.

Bei den Phosphorverbindungen handelt es sich um dreibindige Phosphorverbindungen, wie z. B. Triphenylphosphin, Triethylphosphit, Tributylphosphit, Dibutylphosphit und Dibenzylphosphit. Sie werden in Mengen von 0,1 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, dem zu dimerisierenden Diisocyanat zugesetzt. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten (cyclo)aliphatischen Diisocyanate enthalten 6 bis 15 C-Atome.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt derartig, daß zunächst mit Hilfe des beschriebenen Katalysators und der Phosphorverbindungen bis zu einem Umsatz, der die Förderung des Reaktionsgemisches im flüssigen Zustand (bei Raumtemperatur) noch zuläßt (40 bis 60 % Diisocyanat-Umsatz), dimerisiert wird, und danach

das nicht umgesetzte Diisocyanat mit dem Katalysator und der Phosphorverbindung durch Dünnschichtdestillation vom Reaktionsprodukt abgetrennt wird.

Das abdestillierte Diisocyanat (plus Katalysator und Phosphorverbindung) kann wieder zur Reaktion eingesetzt werden.

Die Reaktionstemperatur liegt in einem Bereich von 0 bis 60 °C, vorzugsweise 10 bis 30 °C. Bei höheren Temperaturen macht sich deutlich die katalytische Umwandlung des Urettdions in das entsprechende Isocyanurat bemerkbar.

Die Reaktionszeit, die Zeit, in der z. B. 40 bis 60 % des Diisocyanats umgesetzt sind, hängt (bei konstanter Temperatur) in hohem Maß von der Konzentration sowie von der Art des eingesetzten Katalysators ab. Sie beträgt in der Regel 10 bis 90 h. Die Reaktion kann in polaren Lösungsmitteln, wie Estern, Ethern und Ketonen, oder lösungsmittelfrei durchgeführt werden. Bevorzugt arbeitet man lösungsmittelfrei.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt, wie bereits angeführt, durch Dünnschichtdestillation bei 100 bis 180 °C und 0,01 bis 0,5 mbar.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Urettdione zeichnen sich gegenüber den Urettdionen der DE-OS 37 39 549 durch eine verbesserte Farbqualität aus.

### Beispiele 1 bis 12

Die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Urettdione des Isophorondiisocyanats (IPDI) wurden so hergestellt, daß man in einer 1. Stufe IPDI mit dem Katalysator und der Phosphorverbindung bei 25 °C unter N<sub>2</sub>-Abdeckung bis zu einem Umsatz von 30 bis 40 % umsetzte, und in einem 2. Schritt das nicht umgesetzte IPDI mit dem Katalysator und Phosphorverbindung durch Dünnschichtdestillation bei 140 °C/0,1 mbar vom Reaktionsprodukt, das nur geringe Spuren an Katalysator (0,05 %) und Phosphorverbindung (< 0,1 %) enthielt, abtrennte.

Tabelle 1: Katalytische Dimerisierung von IPDI in Gegenwart von Triphenylphosphin

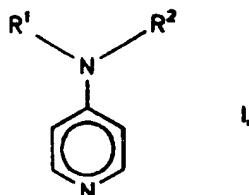
Beispiel	1 (Ver- gleich)	2 (Ver- gleich)	3	4	5 (Ver- gleich)	6 (Ver- gleich)	7	8
IPDI	← ————— →							
4-Dimethylamino- pyridin Gew.-%	1	2	1	2	-	-	-	-
4-Pyrrolidonpyridin Gew.-%	-	-	-	-	1	2	1	2
Triphenylphosphin Gew.-%	-	-	1	1	-	-	1	1
Reaktionszeit [h]	72	25	72	25	41	18	41	18
% NCO	29,7	30,0	29,2	29,6	29,5	29,0	28,9	28,9
$n_D^{25}$	1,4932	1,4925	1,4942	1,4940	1,4929	1,4940	1,4948	1,4956
Farbe (Hazen)	267	389	114	112	303	361	130	183
↓ Dünnschichtdestillation 140 °C/0,1 mbar								
% NCO	17,6	17,9	17,8	17,8	17,5	17,6	17,4	17,8
% IPDI	0,6	0,7	0,6	0,3	0,3	0,5	0,3	0,3
Farbzahl Hazen (70 %ig in Butylacetat)	248	227	147	219	308	401	250	223

Tabelle 2

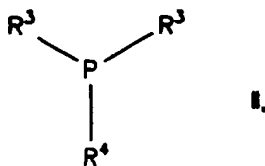
Katalytische Dimerisierung von IPDI in Gegenwart von Tributylphosphit				
Beispiel	9	10	11	12
IPDI	↔			
DMAP Gew.-%	1	2	-	-
4-Pyrrolidinopyridin Gew.-%	-	-	1	2
Tributylphosphit Gew.-%	1	2	1	1
Reaktionszeit [h]	72	25	41	18
% NCO	29,6	29,9	29,2	29,0
$n_D^{25}$	1,4933	1,4924	1,4942	1,4948
Farbzahl (Hazen)	94	97	112	136
↓ Dünnschichtdestillation 140 °C/0,1 mbar				
% NCO	17,6	17,7	17,8	17,8
% IPDI	0,4	0,3	0,4	0,5
Farbzahl (Hazen) (70 %ig in Butylacetat)	102	106	118	125

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von (cyclo)aliphatischen Uretdionen mit verbesserter Farbqualität durch Umsetzung von (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel, mit Hilfe von 0,5 bis 3 Gew.-% Katalysatoren der allgemeinen Formel I



wobei  $R^1$  und  $R^2$  gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen oder mit dem am Ring gebundenen N-Atom einen gemeinsamen 5- oder 6-Ring bilden können, der anstelle einer  $CH_2$ -Gruppe eine  $CH-CH_3$ -Gruppe, eine  $N-CH_3$ -Gruppe oder ein O-Atom enthalten kann, in Gegenwart von 0,1 bis 4 Gew.-% Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel II



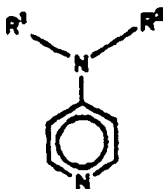
wobei  $R^3$  und  $R^4$  gleiche oder verschiedene aromatische oder araliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10

Kohlenstoffatomen oder OR<sup>1</sup> oder OH bedeuten, wobei bei Temperaturen von 0 bis 60 °C zunächst bis zu einem Umsatz von 5 bis 70 % dimerisiert wird und danach das gebildete 1,3-Diazacyclobutandion-2,4 ohne vorhergehende Desaktivierung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch durch Dünnschichtdestillation als Rückstand, sowie Katalysator, Phosphorverbindungen und nicht umgesetztes Diisocyanat als Destillat, isoliert werden.

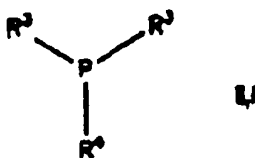
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen von 10 bis 30 °C erfolgt.
3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren in Mengen von 1 bis 2 Gew.-% eingesetzt werden.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorverbindungen in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-% eingesetzt werden.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach einem Umsatz von 20 bis 50 % mit der Dünnschichtdestillation begonnen wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator 4-Dimethylaminopyridin, 4-Diethylaminopyridin, 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Piperidinopyridin und 4-(4-Methylpiperidino)-pyridin, eingesetzt werden.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Phosphorverbindung Triphenylphosphin, Triethylphosphit, Tributylphosphit, Dibutylphosphit und Dibenzylphosphit, eingesetzt werden.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung lösemittelfrei erfolgt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Diisocyanat Isophorondiisocyanat eingesetzt wird.

#### Claims

1. A process for the preparation of (cyclo)aliphatic uretdiones of improved colour quality by reaction of (cyclo)aliphatic diisocyanates, if desired in an inert solvent, with the aid of from 0.5 to 3% by weight of catalysts of the general formula I



in which R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are identical or different alkyl radicals of 1 to 8 carbon atoms or, together with the nitrogen atom attached to the ring, can form a conjoint 5-membered or 6-membered ring which can contain, instead of one CH<sub>2</sub> group, a CH-CH<sub>3</sub> group, a N-CH<sub>3</sub> group or an oxygen atom, in the presence of from 0.1 to 4% by weight of phosphorus compounds of the general formula II

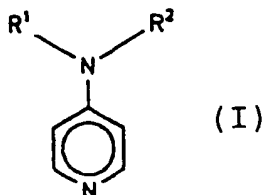


in which  $R^3$  and  $R^4$  are identical or different aromatic or araliphatic hydrocarbon radicals of 1 to 10 carbon atoms or arc  $OR^1$  or  $OH$ , dimerization first being carried out at temperatures of from 0 to 60°C up to a conversion of from 5 to 70% and then the 1,3-diazacyclobutane-2,4-dione formed being isolated, without prior deactivation of the catalyst, from the reaction mixture by thin-film distillation as the residue, and catalyst, phosphorus compounds and unreacted diisocyanate being isolated from the reaction mixture by thin-film distillation as the distillate.

2. A process according to claim 1, characterized in that the reaction is carried out at temperatures of from 10 to 30°C.
3. A process according to one or both of claims 1 and 2, characterized in that the catalysts are employed in quantities of from 1 to 2% by weight.
4. A process according to at least one of claims 1 to 3, characterized in that the phosphorus compounds are employed in quantities of from 0.5 to 2% by weight.
5. A process according to at least one of claims 1 to 4, characterized in that thin-film distillation is begun after a conversion of from 20 to 50%.
6. A process according to at least one of claims 1 to 5, characterized in that 4-dimethylaminopyridine, 4-diethylaminopyridine, 4-pyrrolidinopyridine, 4-piperidinopyridine and 4-(4-methylpiperidino)-pyridine are employed as catalyst.
7. A process according to at least one of claims 1 to 6, characterized in that triphenylphosphine, triethyl phosphite, tributyl phosphite, dibutyl phosphite and dibenzyl phosphite are employed as phosphorus compound.
8. A process according to at least one of claims 1 to 7, characterized in that the reaction is carried out without solvent.
9. A process according to at least one of claims 1 to 8, characterized in that isophorone diisocyanate is employed as diisocyanate.

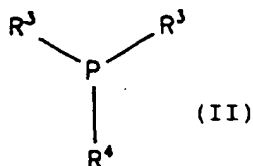
#### Revendications

1. Procédé pour la fabrication d'uretdiones aliphatiques (cycliques) avec une qualité de couleur améliorée, au moyen de la transformation de diisocyanates aliphatiques (cycliques), le cas échéant dans un solvant inerte, à l'aide de 0,5 à 3 % en poids de catalyseurs selon la formule générale I



où  $R^1$  et  $R^2$  représentent des radicaux alkyles égaux ou différents, comportant 1 à 8 atomes de carbone ou qui peuvent former un cycle à 5 ou 6 atomes en commun avec l'atome d'azote lié au cycle, lequel peut comporter au lieu d'un groupe  $CH_2$  un groupe  $CH-CH_3$ , un groupe  $N-CH_3$  ou un atome d'oxygène, en présence de 0,1 à 4 % en poids de compose phosphorique selon la formule générale II





où  $R^3$  et  $R^4$  représentent des radicaux hydrocarbures égaux ou différents, aromatiques ou araliphatiques, comportant 1 à 10 atomes de carbone où  $OR^1$  ou  $OH$ , où l'on dimérise à des températures comprises entre  $0^\circ C$  et  $60^\circ C$  d'abords jusqu'à un taux de transformation de 5 à 70 % et où l'on isole ensuite le 1,3-diazacyclobutanedione-2,4 formé du mélange réactionnel, sans désactivation du catalyseur préalable, comme résidu au moyen d'une distillation à couche mince, et le catalyseur, les composés phosphoriques et le diisocyanate non transformé comme distillat.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la transformation est effectuée à des températures comprises entre  $10^\circ C$  et  $30^\circ C$ .
3. Procédé selon au moins une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que les catalyseurs sont mis en oeuvre en quantités de 1 à 2 % en poids.
4. Procédé selon au moins une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les composés phosphoriques sont mis en oeuvre en quantités de 0,5 à 2 % en poids.
5. Procédé selon au moins une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on commence la distillation à couche mince après avoir atteint un taux de transformation de 20 à 50 %.
6. Procédé selon au moins une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que que l'on utilise comme catalyseur la 4-diméthylaminopyridine, la 4-diéthylaminopyridine, la 4-pyrrolidinopyridine, la 4-pipéridinopyridine et la 4-(4-méthyl-pipéridino)-pyridine.
7. Procédé selon au moins une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on utilise comme composé phosphorique la triphénylphosphine, le triéthylphosphite, le tributylphosphite, le dibutylphosphite et le dibenzylphosphite.
8. Procédé selon au moins une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la transformation a lieu sans solvants.
9. Procédé selon au moins une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'isophoronediiisocyanate est utilisé comme diisocyanate.